

К ХИМИИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА ОТ НИОБИЯ

М. Э. ЭФЕНДИ, И. П. ОНУФРИЕНОК

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Отделение тантала от ниобия обычно сопряжено с большими трудностями, трудности эти усугубляются еще и тем, что химические свойства этих двух элементов весьма близки и что на результаты разделений влияют обычные генетические спутники—титан, олово, цирконий и вольфрам. Обычно вначале стараются освободить земельные кислоты от этих спутников, а затем производят отделение тантала от ниобия.

Первый из известных методов отделения тантала от ниобия был основан на различной растворимости K_2TaF_6 и K_2NbOF_5 , ниобий и тантал при этом разделяются путем дробной раскристаллизации этих солей [1]. В практике находили применение некоторые варианты этого метода [2, 3, 4].

Затем появился метод отделения тантала от ниобия, основанный на растворимости окисей ниобия и титана в смеси серной кислоты и оксихлорида селена при кипячении, окись тантала в этих условиях не растворяется [5]. Метод этот также был трудоемок и не нашел широкого применения в аналитической практике.

Наибольшее применение в практике получил танниновый метод отделения тантала от ниобия, основанный на различной стойкости оксалатных комплексов земельных кислот в присутствии таннина [6], танниновое соединение тантала образуется при $pH=2$, а начало образования таннинового соединения ниобия происходит при $pH=3$. Узкая граница по pH образования танниновых соединений тантала и ниобия не позволяет проводить этот метод четко, в целом метод также весьма трудоемок, даже упрощенные варианты его [7, 8] все-таки сложны.

Менее трудоемким является гиппофосфитный метод [9], основанный на осаждении из щавелевокислых растворов земельных кислот комплексной кислоты $[(PO_2H_2)(Ta_2O_5)]$, ниобий при этом осадка не дает. Недостатком метода является то, что реактив—фосфорноватистая кислота—должен быть свободен от продукта своего окисления—фосфористой кислоты, последняя осаждает также и ниобий.

Работая в 1947 г. с танталониобатами, мы пользовались для отделения тантала и ниобия танниновым методом, при этом интересовались свойствами танниновых соединений тантала и ниобия, отмытых от оксалат-иона 2-процентным раствором хлорида аммония. В 1948 году мы изучили растворимость этих соединений в щавелевой, соляной и

серной кислотах. В результате этой работы стало возможным предложить новый, более простой метод отделения тантала от ниобия, основанный на растворимости таннинового соединения ниобия и нерастворимости таннинового соединения тантала в 6 N серной кислоте [9].

Экспериментальная часть

Для исследования были приготовлены исходные растворы тантала и ниобия с титром, равным 1 мг/мл в пересчете на пятиокиси. При приготовлении исходных растворов навеска пятиокиси тантала или ниобия сплавлялась с 10--12-кратным по весу количеством бисульфата калия. Сплав растворялся при нагревании в 50 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония и 50 мл 0,5 N раствора щавелевой кислоты, по растворении сплава раствор профильтровывался в мерную колбу и разбавлялся водой до метки. Приготовленные таким образом растворы являются весьма стойкими при хранении. Следует заметить, что при хранении гели земельных кислот появляются только в случае, если щавелевокислого аммония берется менее, чем требуется для замены свободной серной кислоты на щавелевую.

Методика исследования растворимости танниновых соединений тантала и ниобия в кислотах

В стаканчик емкостью 100 мл вводится пипеткой 10 мл исходного раствора, туда же добавляется 10 мл 2 % свежеприготовленного раствора таннина и 20 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Полученный раствор нейтрализуется 2 N аммиаком до щелочной реакции по бумажке, окрашенной конго-рот, но еще кислой по бумажке, окрашенной лакмусом. После нейтрализации раствор нагревается до кипения, кипятится 5 минут и далее 30 минут выдерживается на кипящей водяной бане.

Получившийся осадок таннинового соединения отфильтровывается через фильтр в синей обложке диаметром 7 см, переносится на фильтр и 3 раза промывается на фильтре горячим 2-процентным раствором хлорида аммония. Далее осадок смывается с фильтра этой же промывной жидкостью обратно в стакан, хорошо размешивается, снова профильтровывается через тот же фильтр и промывается на фильтре 4 раза той же промывной жидкостью. После такой промывки осадок уже не содержит оксалат-ионов.

Промытый осадок таннинового соединения смывается с фильтра в тот же стакан той из кислот, в которой испытывается растворимость этого соединения ¹⁾, расходуя на это 30 мл раствора кислоты. Смытый осадок хорошо разбалтывается стеклянной палочкой с раствором кислоты. Этой же кислотой омываются стенки стаканчика с таким расчетом, чтобы объем раствора в стакане не превышал 40 мл.

Далее осадок с раствором в стаканчике нагревается до кипения, кипятится 5 минут и 30 минут, выдерживается на кипящей водяной бане. Затем осадок отфильтровывается через тот же фильтр, переносится на фильтр количественно с применением для этого фильтробумажной массы, промывается на фильтре 3 раза той кислотой, в которой испытывалось растворение, а затем окончательно на фильтре осадок промывается 2-процентным горячим раствором хлорида аммония.

¹⁾ Танниновые соединения хорошо смываются с фильтров струей из промывалки. Поставленные нами опыты по определению не смытых осадков показали, что количество их не превышает 0.0002 г считая на пятиокиси.

После промывки осадок сушится, сжигается во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливается до постоянного веса. Растворимость танинового соединения в этих условиях высчитывается в ‰ пятиокиси, как разность между взятым количеством пятиокиси и полученным из нерастворившегося остатка.

Необходимо подчеркнуть, что в данной работе мы определяли растворимость в кислотах таниновых соединений тантала и ниобия, а также их смесей не как растворимость в общепринятом смысле (т. е. физико-химическую константу), а как растворимость, обусловленную вышеизложенной методикой испытания, вытекающей из некоторых аналитических удобств.

Растворимость таниновых соединений тантала и ниобия в щавелевой кислоте

Качественно установлено нами, что 0,1 N раствор щавелевой кислоты растворяет таниновые соединения земельных кислот при кипячении. 0,5 N раствор большую часть осадка растворяет на холоду и быстро растворяет весь осадок при доведении до кипения, 1 N раствор щавелевой кислоты растворяет почти весь осадок на холоду, а остаток осадка растворяется тогда, когда раствор еще далеко не нагрет до кипения. Разницы в скоростях растворения таниновых соединений тантала и ниобия в щавелевой кислоте качественно не наблюдается. Ряд количественных опытов, поставленных по вышеизложенной методике, дал следующие результаты: 0,1 N щавелевая кислота растворяет таниновое соединение тантала в пределах 97—98 ‰, 0,5 N щавелевая кислота в пределах 99—100 ‰; 1 N щавелевая кислота в пределах 99—100 ‰, такого же порядка цифры получились и для танинового соединения ниобия. Практически полная растворимость таниновых соединений земельных кислот в щавелевой кислоте может быть использована при анализе танталониобатов для целей очистки земельных кислот от железа, щелочей и индифферентных загрязнений.

Растворимость таниновых соединений тантала и ниобия в соляной кислоте

Таниновые соединения тантала и ниобия довольно стойки к действию на них соляной кислоты. Количественные опыты показали, что ни 0,1 N, ни 0,5 N, ни 1 N растворы соляной кислоты не растворяют этих соединений, большие концентрации до 6 N соляной кислоты не растворяют таниновое соединение тантала. До 3 ‰ танинового соединения ниобия переходит в растворимое состояние при действии 3 N раствора соляной кислоты и до 6 ‰ при действии 6 N соляной кислоты. Растворы соляной кислоты от 3 N и до 6 N при кипячении изменяют желтый цвет танинового соединения тантала на красно-коричневый, такое же изменение цвета наблюдается на холоду при действии 9 N соляной кислоты.

Растворимость таниновых соединений тантала и ниобия в серной кислоте

Таниновое соединение тантала также довольно стойко к действию серной кислоты. Низкие концентрации серной кислоты включая 6 N раствор не действуют на это соединение и даже не изменяют его цвет при кипячении. Кипячение с 9 N серной кислотой приводит

к заметному растворению этого соединения, до 14 % его переходит в растворимое состояние в условиях описанной выше методики.

Танниновые соединения ниобия значительно менее стойки по отношению к действию сернокислотных растворов. Низкие концентрации серной кислоты включительно до 1 N не оказывают растворяющего действия, 3 N серная кислота растворяет это соединение до 18 %, 6 N—до 85 % и 9 N—до 90 %. Нерастворившееся танниновое соединение ниобия после кипячения с 6 N и 9 N растворами серной кислоты окрашено в темный цвет, по всей вероятности, цвет осмолившегося таннина.

Если этот осмолившийся остаток сжечь, перевести в растворимое состояние сплавлением с KHSO_4 и снова образовать танниновое соединение, то при повторной обработке 6 N 9 N серной кислотой в раствор переходит около 90 % от веса этого остатка.

Перешедшее в раствор танниновое соединение ниобия в 6 N серной кислоте снова может быть количественно выделено при нейтрализации аммиаком, цвет такого выделенного соединения мясо-красный, т. е. ничем ни отличается от обычного таннинового соединения ниобия.

Резкая разница в поведении танниновых соединений тантала из ниобия по отношению к обработке 6 N серной кислотой побудила нас поставить опыты по количественному отделению тантала от ниобия. Для опыта была взята смесь танниновых соединений тантала и ниобия (1:1) общим весом 0,0200 г в пересчете на пятиокиси. После первой обработки 6 N серной кислотой в раствор перешло 0,0060 г ниобия в пересчете на пятиокись. Нерастворимый остаток был растворен в 1 N щавелевой кислоте, кроме небольшого осмолившегося остаточка, который после сжигания и прокаливания имел вес 0,0027 г. Последний был сплавлен с KHSO_4 , выщелочен раствором щавелево-кислого аммония и добавлен к щавелево-кислоте, откуда вновь были выделены танниновые соединения. Вторая обработка 6 N серной кислотой дала остаток ниобия в пятиокиси тантала всего 0,0009, третья дала остаток ниобия 0,0003 г и, наконец, четвертая обработка 0,0001 г. Необходимо отметить, что повторные опыты со смесями танниновых соединений тантала и ниобия в отношении (1:1) давали всегда удивительное постоянство извлечения после каждой обработки 6 N серной кислотой.

Таким образом, выявился новый метод отделения тантала от ниобия, где вместо очень напряженного фракционированного осаждения тантала приходится проводить растворение таннинового соединения ниобия, что гораздо проще и в 2—3 раза быстрее приводит к цели. Необходимо также отметить, что если соединения тантала и ниобия содержат титан, то последний после первых двух обработок 6 N серной кислотой количественно уходит в фильтрат.

Выводы

1. Хорошая растворимость танниновых соединений земельных кислот в щавелевой кислоте может быть широко использована при анализе танталониобатов с целью очистки последних от индифферентных примесей, от щелочных металлов, а также дает возможность избегать многих сплавов с бисульфатом калия.

2. Полная нерастворимость танниновых соединений тантала и ниобия в 1 N соляной кислоте может быть использована для очистки этих соединений от железа алюминия и щелочей. Соляная кис-

та более высоких концентраций способна растворять только танниновое соединение ниобия.

3. Нерастворимость таннинового соединения тантала и значительная растворимость таннинового соединения ниобия в 6 N серной кислоте при кипячении позволили нам разработать метод отделения тантала от ниобия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marignac C. Ann. chim. et phys. [4], 8, 60 1886.
2. Mellor J. W. A Treatise on Quantitative Inorganic Analysis, Charles, Griffin and Co, Zondon, 1913. p 421.
3. Meimberg E. Winzer P., Z angew. Chem 26, 158, 1913.
4. Ruff O. Schiller E. Z. anorg. Chem. 72. 348, 1911.
5. Merrill H.B., J. Am. Chem. Soc. 43, 2378. 1921.
6. Shoeller W. R., Analyst, 57, 750, 1932.
7. Cunningham T. R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 223, 1938.
8. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб. XI, 10, 875, 1945.
9. Эфенди М. Э., Онуфриенок И. П. Авторское свидетельство № 12886 1951.